

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-264903

(43)Date of publication of application : 28.09.1999

(51)Int.Cl.

G02B 1/11  
B32B 9/00  
C23C 14/08  
C23C 14/34

(21)Application number : 10-088078

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 17.03.1998

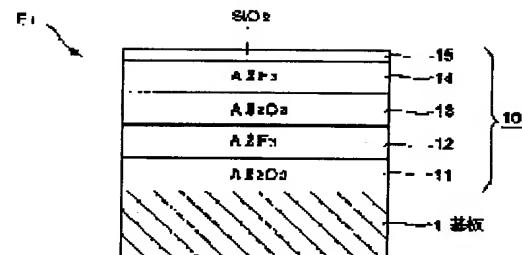
(72)Inventor : OTANI MINORU  
ANDO KENJI  
SUZUKI YASUYUKI  
HIROO RIYUUJI  
KANAZAWA HIDEHIRO

## (54) ANTIREFLECTION FILM AND ITS PRODUCTION

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain an excellent antireflection characteristic of a wide frequency width in a wavelength range of UV light, to enhance environmental resistance and to lessen the deterioration over aging by forming an SiO<sub>2</sub> film of multilayered films as a final layer furthest from a substrate side and specifying an optical film thickness.

**SOLUTION:** This antireflection film has a substrate 1 made of synthetic quartz, fluorite or the like and multilayered films 10 of five-layered constitution laminated thereon. The multilayered films 10 consists of a first layer 11 which is an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film having an optical film thickness d<sub>1</sub>, a second 12 which is an AlF<sub>3</sub> film (fluoride film) having an optical film thickness d<sub>2</sub>, a third layer 13 which is an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film having an optical film thickness d<sub>3</sub>, a fourth layer 14 which is an AlF<sub>3</sub> film having an optical film thickness d<sub>4</sub> and a fifth layer 15 which is an SiO<sub>2</sub> film having an optical film thickness d<sub>5</sub>. The final layer of the antireflection film is thus thinly overcoated with the SiO<sub>2</sub> film as a layer to prevent moisture. The optical film thickness of the SiO<sub>2</sub> film is adequately about 1/10 of a design central wavelength  $\lambda_0$ .



## \* NOTICES \*

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

## [Claim(s)]

[Claim 1]A substrate design central wavelength  $\lambda_0$  is an antireflection film of 300 nm or less, and made from quartz or a fluorite, An antireflection film which it has a multilayer film which consists of an aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film and a fluoride film which were laminated by this board, and a SiO<sub>2</sub> film, and said SiO<sub>2</sub> film of this multilayer film constitutes the furthest final stratum from said substrate side, and is characterized by the optical thickness being about 1/10 of said design central wavelength  $\lambda_0$ .

[Claim 2]Are an antireflection film of 5 lamination laminated by substrate, count from said substrate side, and the 1st layer and the 3rd layer An aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film, The antireflection film according to claim 1 characterized by said 1st [ the ] thru/or optical thickness [ of said 5th layer ]  $d_1$ ,  $d_2$ ,  $d_3$ ,  $d_4$ , and  $d_5$  being the following ranges by an AlF<sub>3</sub> film and the 5th layer consisting of a SiO<sub>2</sub> film in the 2nd layer and the 4th layer.

$0.40\lambda_0 \leq d_1 \leq 0.45\lambda_0$   $0.36\lambda_0 \leq d_2 \leq 0.42\lambda_0$   $0.19\lambda_0 \leq d_3 \leq 0.24\lambda_0$   $0.09\lambda_0 \leq d_4 \leq 0.11\lambda_0$   $0.09\lambda_0 \leq d_5 \leq 0.11\lambda_0$

[Claim 3]Are an antireflection film of 6 lamination laminated by substrate, count from said substrate side, and the 1st layer, the 3rd layer, and the 5th layer An AlF<sub>3</sub> film, The antireflection film according to claim 1 characterized by said 1st [ the ] thru/or optical thickness [ of said 6th layer ]  $d_1$ ,  $d_2$ ,  $d_3$ ,  $d_4$ ,  $d_5$ , and  $d_6$  being the following ranges by an aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film and the 6th layer consisting of a SiO<sub>2</sub> film in the 2nd layer and the 4th layer.

$0.36\lambda_0 \leq d_1 \leq 0.41\lambda_0$   $0.37\lambda_0 \leq d_2 \leq 0.42\lambda_0$   $0.32\lambda_0 \leq d_3 \leq 0.37\lambda_0$   $0.18\lambda_0 \leq d_4 \leq 0.21\lambda_0$   $0.11\lambda_0 \leq d_5 \leq 0.14\lambda_0$   $0.09\lambda_0 \leq d_6 \leq 0.11\lambda_0$

[Claim 4]Are an antireflection film of 7 lamination laminated by substrate, count from said substrate side, and the 1st layer, the 3rd layer, and the 5th layer An aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film, The antireflection film according to claim 1 characterized by said 1st [ the ] thru/or optical thickness [ of said 7th layer ]  $d_1$ ,  $d_2$ ,  $d_3$ ,  $d_4$ ,  $d_5$ ,  $d_6$ , and  $d_7$  being the following ranges by an AlF<sub>3</sub> film and the 7th layer consisting of a SiO<sub>2</sub> film in the 2nd layer, the 4th layer, and the 6th layer.

$0.41\lambda_0 \leq d_1 \leq 0.46\lambda_0$   $0.31\lambda_0 \leq d_2 \leq 0.39\lambda_0$   $0.44\lambda_0 \leq d_3 \leq 0.50\lambda_0$   $0.09\lambda_0 \leq d_4 \leq 0.11\lambda_0$   $0.09\lambda_0 \leq d_5 \leq 0.11\lambda_0$   $0.09\lambda_0 \leq d_6 \leq 0.11\lambda_0$   $0.09\lambda_0 \leq d_7 \leq 0.11\lambda_0$

[Claim 5]A manufacturing method of an antireflection film having the stage film formation which manufactures an antireflection film of claim 1 thru/or 4 given in any 1 paragraph, and forming each class of said antireflection film with a vacuum deposition method.

[Claim 6]It has the stage film formation which manufactures an antireflection film of claim 1 thru/or 4 given in any 1 paragraph, An aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film and a fluoride film of said antireflection film are formed by sputtering process which changes oxygen gas and fluorine gas for a type of gas by turns using aluminum target, A manufacturing method of an antireflection film forming a SiO<sub>2</sub> film of said antireflection film by sputtering process using a SiO<sub>2</sub> target or a Si target, and oxygen gas.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

#### [0001]

[Field of the Invention] This invention relates to an antireflection film effective in especially ultraviolet radiation with a wavelength of 300 nm or less about the antireflection film with which the surfaces, such as various optical elements, are coated.

#### [0002]

[Description of the Prior Art] The antireflection film of five layers which used the fluoride film for the high refractive index film and low refractive index film which constitute a multilayer film, or the middle refractive index film as an antireflection film for the conventional ultraviolet radiation thru/or 7 lamination is known (refer to JP,61-77001,A, JP,7-244205,A, and JP,7-244217,A). These improve adding a middle refractive index film for the purpose, such as making an acid-resisting zone large, or optimizing the optical thickness of each class etc.

#### [0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, in the antireflection film using the above-mentioned conventional fluoride film. Since the resistance to environment (high temperature, characteristic stability under high humidity environment) of the high refractive index films ( $\text{NdF}_3$ ,  $\text{LaF}_3$ , etc.) which consist of fluorides was inferior compared with oxide films ( $\text{aluminum}_2\text{O}_3$  film etc.), there was a problem that aging of the acid-resisting characteristic was large.

[0004] especially -- a stepper's refracted type projection optical system -- like -- many -- in the case of the optical system using several lenses, even if the acid-resisting characteristic of the 1st page carries out a minute change by aging, by the whole projection system, it will be a big characteristics shift.

[0005] In order to use it for such an optical system, development of an antireflection film with little aging which was further excellent in the resistance to environment is desired.

[0006] this invention -- the above -- it is made in view of unsolved SUBJECT which a Prior art has, and has the acid-resisting characteristic which was excellent in broadband width in the wavelength area of ultraviolet radiation, and, moreover, environment-resistant ability aims at providing an antireflection film which is good and has little aging, and a manufacturing method for the same.

#### [0007]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose an antireflection film of this invention, A substrate design central wavelength  $\lambda_0$  is an antireflection film of 300 nm or less, and made from quartz or a fluorite, It has a multilayer film which consists of an  $\text{aluminum}_2\text{O}_3$  film and a fluoride film which were laminated by this board, and a  $\text{SiO}_2$  film, said  $\text{SiO}_2$  film of this multilayer film constitutes the furthest final stratum from said substrate side, and it is characterized by the optical thickness being about 1/10 of said design central wavelength  $\lambda_0$ .

[0008] As concrete film constitution, it is as follows.

[0009] In an antireflection film of 5 lamination, count from the substrate side and the 1st layer

and the 3rd layer An aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film, The 2nd layer and the 4th layer are good in an AlF<sub>3</sub> film and the 5th layer consisting of a SiO<sub>2</sub> film, and said 1st [ the ] thru/or optical thickness [ of said 5th layer ] d<sub>1</sub>, d<sub>2</sub>, d<sub>3</sub>, d<sub>4</sub>, and d<sub>5</sub> being the following ranges.

[0010]

$0.40\lambda_0 \leq d_1 \leq 0.45\lambda_0$   $0.36\lambda_0 \leq d_2 \leq 0.42\lambda_0$   $0.19\lambda_0 \leq d_3 \leq 0.24\lambda_0$   $0.09$   
-- again, In the case of 6 lamination, count from the substrate side, and the 1st layer, the 3rd layer, and the 5th layer An AlF<sub>3</sub> film, The 2nd layer and the 4th layer are good in an aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film and the 6th layer consisting of a SiO<sub>2</sub> film, and said 1st [ the ] thru/or optical thickness [ of said 6th layer ] d<sub>1</sub>, d<sub>2</sub>, d<sub>3</sub>, d<sub>4</sub>, d<sub>5</sub>, and d<sub>6</sub> being the following ranges.

[0011]

$0.36\lambda_0 \leq d_1 \leq 0.41\lambda_0$   $0.37\lambda_0 \leq d_2 \leq 0.42\lambda_0$   $0.32\lambda_0 \leq d_3 \leq 0.37\lambda_0$   $0.18$   
In 7 lamination, to a  $0.11\lambda_0$  pan, count from the substrate side, and the 1st layer, the 3rd layer, and the 5th layer An aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film, The 2nd layer, the 4th layer, and the 6th layer are good in an AlF<sub>3</sub> film and the 7th layer consisting of a SiO<sub>2</sub> film, and said 1st [ the ] thru/or optical thickness [ of said 7th layer ] d<sub>1</sub>, d<sub>2</sub>, d<sub>3</sub>, d<sub>4</sub>, d<sub>5</sub>, d<sub>6</sub>, and d<sub>7</sub> being the following ranges.

[0012]

$0.41\lambda_0 \leq d_1 \leq 0.46\lambda_0$   $0.31\lambda_0 \leq d_2 \leq 0.39\lambda_0$   $0.44\lambda_0 \leq d_3 \leq 0.50\lambda_0$   $0.09$   
A  $0.15\lambda_0$   $0.09\lambda_0 \leq d_7 \leq 0.11\lambda_0$  method for film deposition is good to adopt a vacuum deposition method or sputtering process.

[0013]

[Function] Since a resistance to environment has the fault that it is low and aging is large, the antireflection film using a fluoride film raises the resistance to environment of an antireflection film by using the aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film whose resistance to environment is better than a fluoride film as a high refractive index film. Although the optical property of an antireflection film is greatly stable by this, if a final stratum is a hygroscopic large AlF<sub>3</sub> film etc., aging will become large under humid environment.

[0014] Then, the extremely stable antireflection film which also bears the environment of high humidity is realized by carrying out the overcoat of the SiO<sub>2</sub> film thinly as a layer which prevents humidity on the surface of a final stratum. If the optical thickness of a SiO<sub>2</sub> film is about 1/10 of design central wavelength  $\lambda_0$ , sufficient protecting effect can be expected without degrading the optical property as an antireflection film so much.

[0015] Although a vacuum deposition method or sputtering process may be sufficient as the method for film deposition of each class, since sputtering process can form a more precise film, it is much more suitable for improvement in a resistance to environment.

[0016]

[Embodiment of the Invention] An embodiment of the invention is described based on a drawing.

[0017] Drawing 1 shows the film constitution of antireflection film E<sub>1</sub> by a 1st embodiment, and this, Have the substrate 1 made from synthetic quartz, a fluorite, etc., and the multilayer film 10 of 5 lamination laminated on it, and this multilayer film 10, The 1st layer 11 that is an aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film which has optical thickness d<sub>1</sub>, it is an AlF<sub>3</sub> film (fluoride film) which has optical thickness d<sub>2</sub> -- with 12 the 2nd layer. The 3rd layer 13 that is an aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film which has optical thickness d<sub>3</sub>, the 4th layer is 14 and the SiO<sub>2</sub> film which has optical thickness d<sub>5</sub> which are AlF<sub>3</sub> films which have optical thickness d<sub>4</sub> -- the 5th layer consists of 15 -- the 1st -- or optical thickness d<sub>1</sub> of 11-15 -- layer [ 5th ] d<sub>5</sub> are optimized so that it may mention later.

[0018] Although any of a vacuum deposition method and sputtering process may be sufficient, since the film it is more precise to adopt sputtering process is obtained, the method for film

deposition of each class 11-15 has a good resistance to environment.

[0019]The aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film can manufacture the most precise film in much available high refractive index film materials in an ultra-violet wave length region. Therefore, the effective thing is found out, if an aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film is used as a high refractive index film in order to raise the environment-resistant ability of an antireflection film, i.e., the stability with time of an optical property.

[0020]However, in the antireflection film which consists of a mutual layer of an aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film and an AlF<sub>3</sub> film, since the AlF<sub>3</sub> film of a final stratum has hygroscopicity, if used in a humid environment, a change with time will become large.

[0021]Then, a point weak by humidity about carrying out the overcoat of the SiO<sub>2</sub> film to the final stratum of an antireflection film thinly as a layer which prevents humidity is compensated, and the resistance to environment of an antireflection film is improved substantially. By this, an acid-resisting zone is large and, moreover, an antireflection film with few changes with time can be realized.

[0022]As optical thickness of the SiO<sub>2</sub> film which does not degrade the optical property as an antireflection film so much, and has a protecting effect experimentally, it has become clear that 10 [ about 1-/] is suitable of design central wavelength  $\lambda_0$ .

[0023]Optical thickness  $d_1$  of each class of the antireflection film of 5 lamination -  $d_5$  are selected as follows.

[0024]

$0.40\lambda_0 \leq d_1 \leq 0.45\lambda_0$   $0.36\lambda_0 \leq d_2 \leq 0.42\lambda_0$   $0.19\lambda_0 \leq d_3 \leq 0.24\lambda_0$   $0.09\lambda_0 \leq d_4 \leq 0.11\lambda_0$   $0.09\lambda_0 \leq d_5 \leq 0.11\lambda_0$   $0.09\lambda_0 \leq d_6 \leq 0.11\lambda_0$

drawing 2 The 2nd. The film constitution of antireflection film E<sub>2</sub> by the gestalt of \*\*\*\*\* is shown, and this, Have the substrate 2 made from synthetic quartz, a fluorite, etc., and the multilayer film 20 of 6 lamination laminated on it, and this multilayer film 20, The 2nd layer 22 that is 21 and the aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film which has optical thickness  $d_2$  which are AlF<sub>3</sub> films which have optical thickness  $d_1$  the 1st layer, The 4th layer 24 that is 23 and the aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film which has optical thickness  $d_4$  which are AlF<sub>3</sub> films which have optical thickness  $d_3$  the 3rd layer, the 5th layer is 25 and the SiO<sub>2</sub> film which has optical thickness  $d_6$  which are AlF<sub>3</sub> films which have optical thickness  $d_5$  -- the 6th layer consists of 26 -- the 1st -- or optical thickness  $d_1$  of 21-26 -  $d_6$  of layer [ 6th ] are optimized as follows.

[0025]Although any of a vacuum deposition method and sputtering process may be sufficient, since the film it is more precise to adopt sputtering process is obtained, the method for film deposition of each class 21-26 has a good resistance to environment.

[0026]

$0.36\lambda_0 \leq d_1 \leq 0.41\lambda_0$   $0.37\lambda_0 \leq d_2 \leq 0.42\lambda_0$   $0.32\lambda_0 \leq d_3 \leq 0.37\lambda_0$   $0.18\lambda_0 \leq d_4 \leq 0.21\lambda_0$   $0.11\lambda_0 \leq d_5 \leq 0.14\lambda_0$   $0.11\lambda_0 \leq d_6 \leq 0.14\lambda_0$   $0.11\lambda_0 \leq d_7 \leq 0.14\lambda_0$

drawing 3 shows the film constitution of antireflection film E<sub>3</sub> by a 3rd embodiment, and this, Have the substrate 3 made from synthetic quartz, a fluorite, etc., and the multilayer film 30 of 7 lamination laminated on it, and this multilayer film 30, The 1st layer 31 that is an aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film which has optical thickness  $d_1$ , The 3rd layer 33 that is 32 and the aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film which has optical thickness  $d_3$  which are AlF<sub>3</sub> films which have optical thickness  $d_2$  the 2nd layer, The 5th layer 35 that is 34 and the aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film which has optical thickness  $d_5$  which are AlF<sub>3</sub> films which have optical thickness  $d_4$  the 4th layer, the 6th layer is 36 and the SiO<sub>2</sub> film which has optical thickness  $d_7$  which are AlF<sub>3</sub> films which have optical thickness  $d_6$  -- the 7th layer consists of 37 -- the 1st -- or optical thickness  $d_1$  of 31-37 -  $d_7$  of layer [ 7th ] are optimized as follows.

[0027]Although any of a vacuum deposition method and sputtering process may be sufficient,

since the film it is more precise to adopt sputtering process is obtained, the method for film deposition of each class 31-37 has a good resistance to environment.

[0028]

$0.41\lambda_0 \leq d_1 \leq 0.46\lambda_0$   $0.31\lambda_0 \leq d_2 \leq 0.39\lambda_0$   $0.44\lambda_0 \leq d_3 \leq 0.50\lambda_0$   $0.09\lambda_0 \leq d_4 \leq 0.11\lambda_0$  [0029]

[Example](Example 1) The antireflection film of 5 lamination to design central wavelength  $\lambda_0=193\text{nm}$  ultraviolet radiation was manufactured on the substrate of synthetic quartz by the material and optical thickness which are shown in Table 1 using high refractive index film  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , low refractive index film  $\text{AlF}_3$ , and  $\text{SiO}_2$ . The result of having measured the reflection property of the manufactured antireflection film is shown in drawing 4. It was checked that the wavelength band width of 0.5% or less of reflectance is as wide as about 35 nm.

[0030]

[Table 1]

	材料	光学的膜厚
入射媒質	空氣	
第5層	$\text{SiO}_2$	$0.1\lambda_0$
第4層	$\text{AlF}_3$	$0.11081\lambda_0$
第3層	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$0.2107\lambda_0$
第2層	$\text{AlF}_3$	$0.40108\lambda_0$
第1層	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$0.42387\lambda_0$
出射媒質	合成石英	

(Example 2) The antireflection film of 6 lamination to design central wavelength  $\lambda_0=193\text{nm}$  ultraviolet radiation was manufactured on the substrate of a fluorite by the material and optical thickness which are shown in Table 2. The result of having measured the reflection property of the manufactured antireflection film is shown in drawing 5. It was checked that film constitution with as wide wavelength band width of 0.5% or less of reflectance as 40 nm is possible also in a vacuum-ultraviolet wavelength band with a wavelength of 200 nm or less.

[0031]

[Table 2]

	材料	光学的膜厚
入射媒質	空氣	
第6層	$\text{SiO}_2$	$0.1\lambda_0$
第5層	$\text{AlF}_3$	$0.11042\lambda_0$
第4層	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$0.20915\lambda_0$
第3層	$\text{AlF}_3$	$0.36094\lambda_0$
第2層	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$0.39585\lambda_0$
第1層	$\text{AlF}_3$	$0.39248\lambda_0$
出射媒質	螢石	

(Example 3) The antireflection film of 7 lamination to design central wavelength  $\lambda_0=193\text{nm}$  ultraviolet radiation is manufactured on the substrate of a fluorite by the material and optical thickness which are shown in Table 3, and the result of having measured the reflection property is shown in drawing 6. It was checked that film constitution with as wide wavelength band width of 0.5% or less of reflectance as 47 nm is possible also in a vacuum-ultraviolet wavelength band with a wavelength of 200 nm or less.

[0032]

[Table 3]

	材料	光学的膜厚
入射媒質	空氣	
第7層	$\text{SiO}_2$	$0.1\lambda_0$
第6層	$\text{AlF}_3$	$0.12606\lambda_0$
第5層	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$0.26475\lambda_0$
第4層	$\text{AlF}_3$	$0.10374\lambda_0$
第3層	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$0.4832\lambda_0$
第2層	$\text{AlF}_3$	$0.37617\lambda_0$
第1層	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$0.43416\lambda_0$
出射媒質	螢石	

(Example 4) High refractive index film aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, low refractive index film AlF<sub>3</sub>, and SiO<sub>2</sub> are used, The antireflection film of 5 lamination to design central wavelength  $\lambda_0=248\text{nm}$  ultraviolet radiation is manufactured on the substrate of synthetic quartz by the material and optical thickness which are shown in Table 4, and the result of having measured the reflection property is shown in drawing 7. It was checked that the wavelength band width of 0.5% or less of reflectance is as wide as about 50 nm.

[0033]

[Table 4]

	材料	光学的膜厚
入射媒質	空氣	
第5層	SiO <sub>2</sub>	0. 1 $\lambda_0$
第4層	AlF <sub>3</sub>	0. 11415 $\lambda_0$
第3層	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0. 21112 $\lambda_0$
第2層	AlF <sub>3</sub>	0. 37878 $\lambda_0$
第1層	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0. 42553 $\lambda_0$
出射媒質	合成石英	

(Example 5) The antireflection film of 6 lamination to design central wavelength  $\lambda_0=248\text{nm}$  ultraviolet radiation is manufactured on the substrate of synthetic quartz by the material and optical thickness which are shown in Table 5, and the result of having measured the reflection property is shown in drawing 8. It was checked that film constitution with as wide wavelength band width of 0.5% or less of reflectance as 60 nm is possible also in a with a wavelength of 200 to 300 nm ultra-violet wave length region.

[0034]

[Table 5]

	材料	光学的膜厚
入射媒質	空氣	
第6層	$\text{SiO}_2$	$0.1\lambda_0$
第5層	$\text{AlF}_3$	$0.11239\lambda_0$
第4層	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$0.2073\lambda_0$
第3層	$\text{AlF}_3$	$0.34943\lambda_0$
第2層	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$0.39664\lambda_0$
第1層	$\text{AlF}_3$	$0.38077\lambda_0$
出射媒質	合成石英	

(Example 6) The antireflection film of 7 lamination to design central wavelength  $\lambda_0=248\text{nm}$  ultraviolet radiation is manufactured on the substrate of synthetic quartz by the material and optical thickness which are shown in Table 6, and the result of having measured the reflection property is shown in drawing 9. It was checked that film constitution with as wide wavelength band width of 0.5% or less of reflectance as 60 nm is possible also in a with a wavelength of 200 to 300 nm ultra-violet wave length region.

[0035]

[Table 6]

	材料	光学的膜厚
入射媒質	空氣	
第7層	$\text{SiO}_2$	$0.1\lambda_0$
第6層	$\text{AlF}_3$	$0.12642\lambda_0$
第5層	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$0.2487\lambda_0$
第4層	$\text{AlF}_3$	$0.18663\lambda_0$
第3層	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$0.45659\lambda_0$
第2層	$\text{AlF}_3$	$0.32946\lambda_0$
第1層	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$0.44378\lambda_0$
出射媒質	合成石英	

The antireflection film of Examples 1–6 was manufactured by the vacuum deposition method and sputtering process, respectively.

[0036]The film formation condition by a vacuum deposition method is as follows.

[0037]After exhausting a degree of vacuum below to  $10^{-4}$ pa, the aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film and the SiO<sub>2</sub> film carried out about 20 SCCM introduction of the oxygen gas, and vapor-deposited it with the electron gun, and the AlF<sub>3</sub> film was vapor-deposited by resistance heating by the high vacuum state. Not less than 200 \*\* of substrate temperature was heated.

[0038]The film formation condition by sputtering process is as follows.

[0039]Xe gas and NF<sub>3</sub> mixed gas were used for the AlF<sub>3</sub> film using the process gas with which oxygen gas is used as the main ingredients for an aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film using 99.999% of aluminum target at the time of membrane formation at the time of membrane formation.

[0040]It is possible also by fluorine system gas, such as other inactive gas, such as Ar and helium, and F<sub>2</sub> gas of inactive gas dilution, and CF<sub>4</sub>, at the time of AlF<sub>3</sub> film membrane formation.

[0041]For example, only gas may be changed with an aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> target, an aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film and an AlF<sub>3</sub> film may be formed, and a SiO<sub>2</sub> film may form membranes using a SiO<sub>2</sub> target.

[0042](Comparative example 8) In order to make the antireflection film of Tables 1–6 into A group and to compare both resistance to environment by making into B group the antireflection film of the film constitution which does not have a SiO<sub>2</sub> film in a final stratum, it was neglected under the environment of 90% of 60 \*\*-relative humidity for a long time, and comparison of appearance and adhesion was performed.

[0043]Although the result neglected under the environment of 90% of 60 \*\*-relative humidity for 1000 hours did not have the significant difference in A group and B group, in 2000-hour neglect, that to which cloudy weather has generated the antireflection film of B group in appearance was seen.

[0044]

[Effect of the Invention]Since this invention is constituted as mentioned above, an effect which is indicated below is done so.

[0045]It has the acid-resisting characteristic which was excellent in broadband width in the wavelength area of ultraviolet radiation, and, moreover, a resistance to environment can realize the antireflection film which is good and has little aging. By using such an antireflection film for lenses, such as a stepper's optical system, optical properties and endurance, such as said stepper, can be improved substantially.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DESCRIPTION OF DRAWINGS**

---

**[Brief Description of the Drawings]**

[Drawing 1]It is a figure showing the film constitution of the antireflection film by a 1st embodiment.

[Drawing 2]It is a figure showing the film constitution of the antireflection film by a 2nd embodiment.

[Drawing 3]It is a figure showing the film constitution of the antireflection film by a 3rd embodiment.

[Drawing 4]It is a graph which shows the result of having measured the spectral reflectance of Example 1.

[Drawing 5]It is a graph which shows the result of having measured the spectral reflectance of Example 2.

[Drawing 6]It is a graph which shows the result of having measured the spectral reflectance of Example 3.

[Drawing 7]It is a graph which shows the result of having measured the spectral reflectance of Example 4.

[Drawing 8]It is a graph which shows the result of having measured the spectral reflectance of Example 5.

[Drawing 9]It is a graph which shows the result of having measured the spectral reflectance of Example 6.

**[Description of Notations]**

1, 2, and 3 Substrate

11,13,22, 24,31,33, and 35 aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film

12, 14, 32, 34, a 36 AlF<sub>3</sub> film

15, 26, a 37 SiO<sub>2</sub> film

21, 23, and 25 AlF<sub>3</sub> film

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

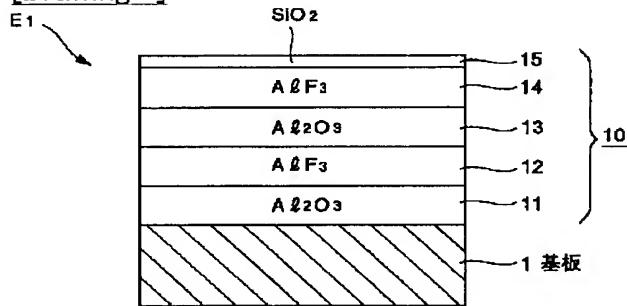
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

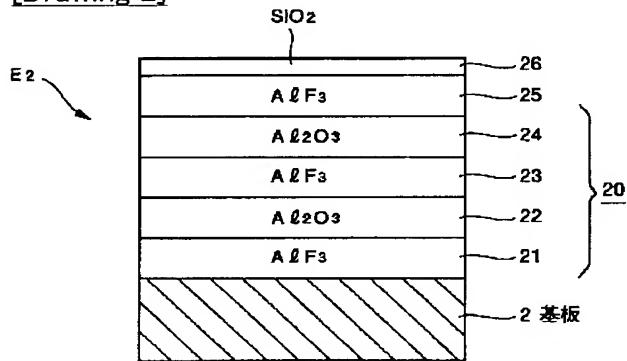
DRAWINGS

---

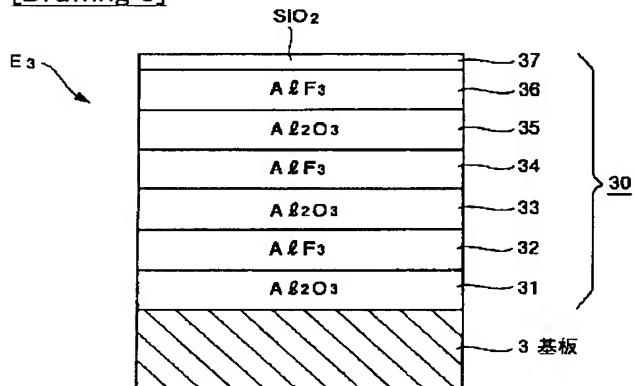
## [Drawing 1]



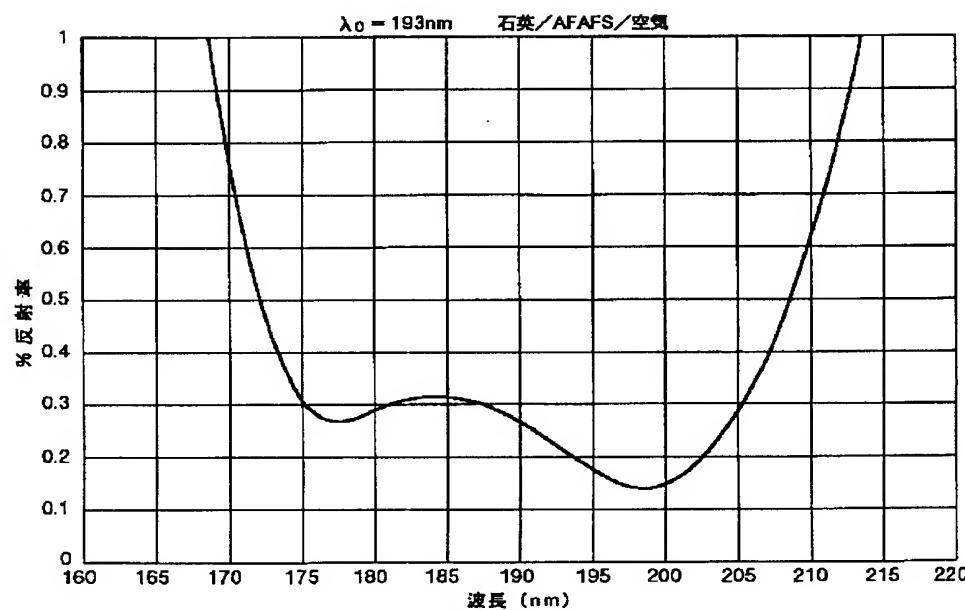
## [Drawing 2]



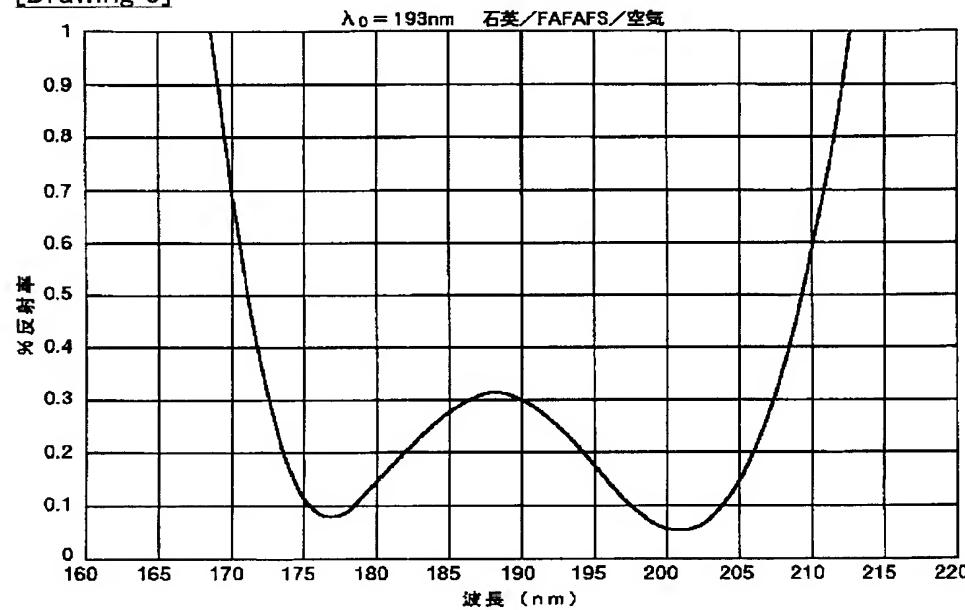
## [Drawing 3]



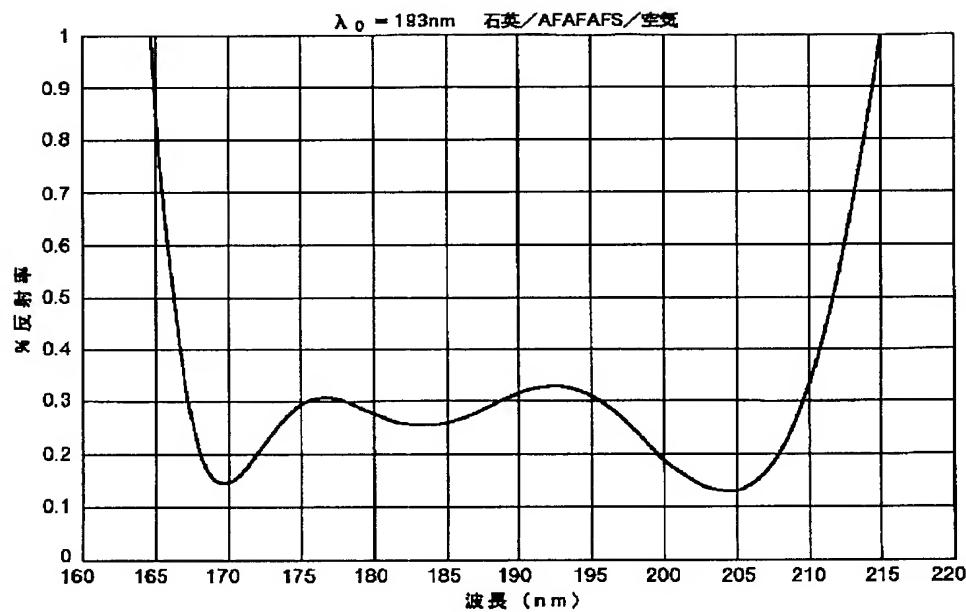
## [Drawing 4]



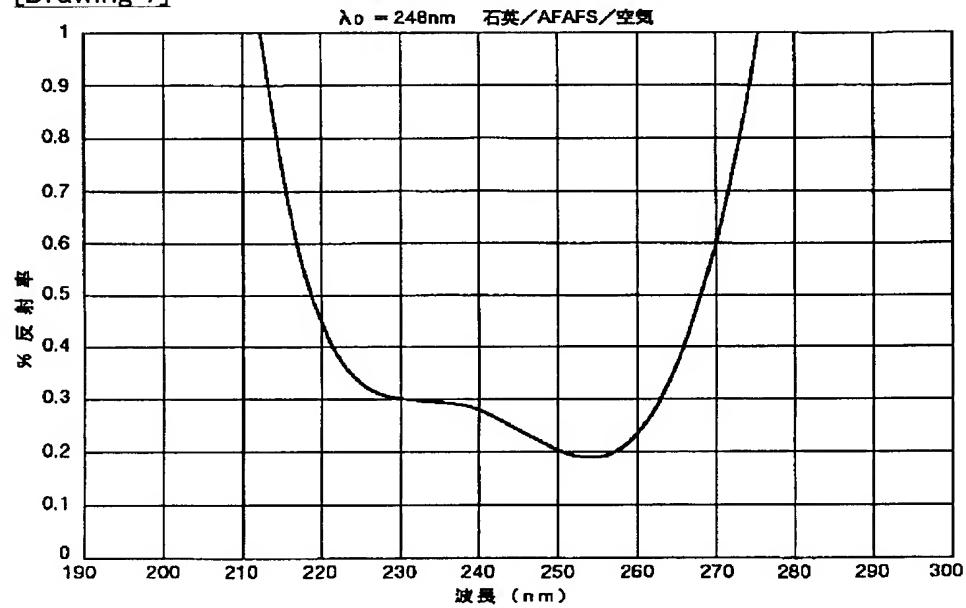
[Drawing 5]



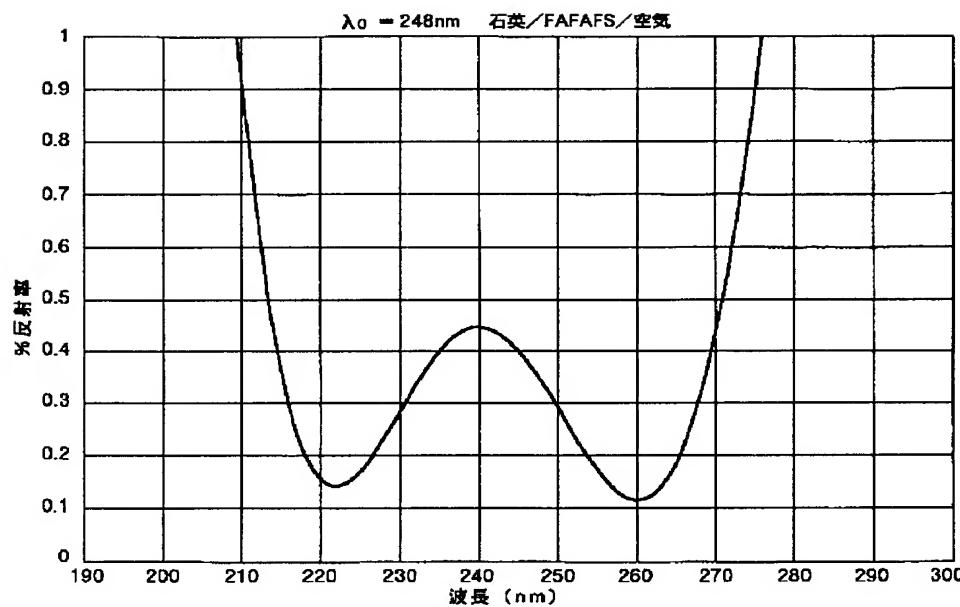
[Drawing 6]



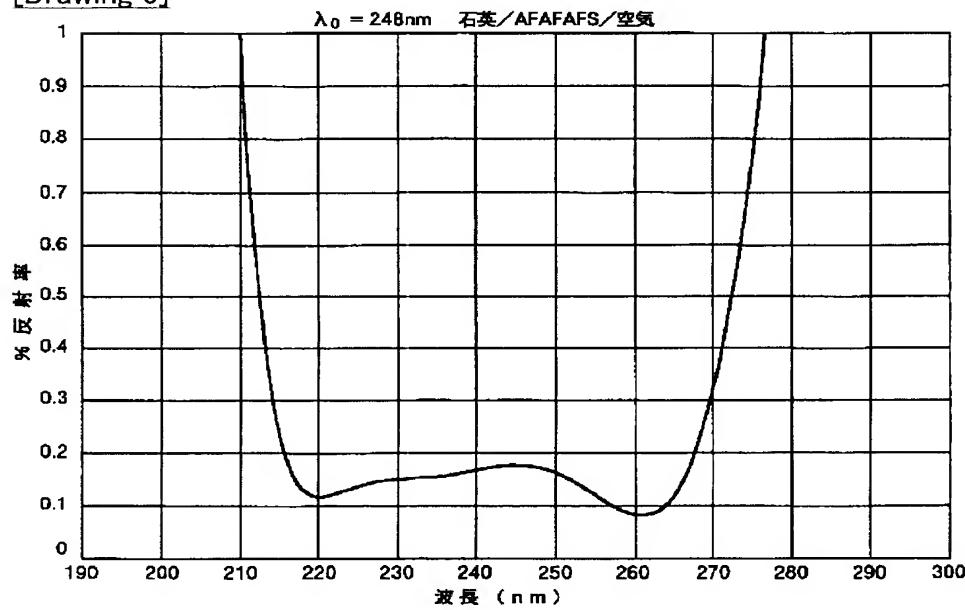
[Drawing 7]



[Drawing 8]



[Drawing 9]



---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-264903

(43)公開日 平成11年(1999)9月28日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
G 0 2 B 1/11  
B 3 2 B 9/00  
C 2 3 C 14/08  
14/34

識別記号

F I  
G 0 2 B 1/10 A  
B 3 2 B 9/00 A  
C 2 3 C 14/08 N  
14/34 M

審査請求 未請求 請求項の数6 FD (全10頁)

(21)出願番号 特願平10-88078

(22)出願日 平成10年(1998)3月17日

(71)出願人 000001007  
キヤノン株式会社  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
(72)発明者 大谷 実  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内  
(72)発明者 安藤 謙二  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内  
(72)発明者 鈴木 康之  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内  
(74)代理人 弁理士 阪本 善朗

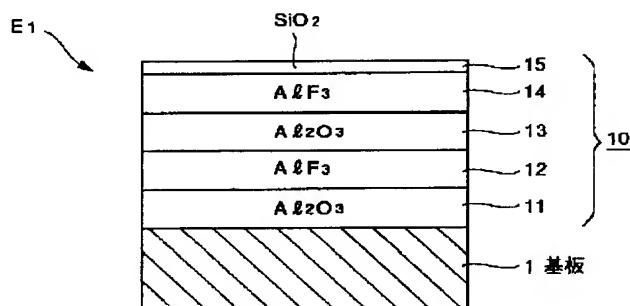
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 反射防止膜およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 反射防止帯域が広く、耐環境性にもすぐれた反射防止膜を実現する。

【解決手段】 石英または螢石の基板1に、第1層11と第3層13がAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜、第2層12と第4層14がAlF<sub>3</sub>膜、最終層15がSiO<sub>2</sub>膜である多層膜10を積層する。高屈折率膜に耐環境性のすぐれたAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜を用いることで反射防止膜E: 全体の耐環境性を改善するとともに、最終層15に防湿効果の高いSiO<sub>2</sub>膜を用いることでさらに耐環境性を向上させる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 設計中心波長 $\lambda_0$ が300nm以下の反射防止膜であって、石英または螢石を材料とする基板と、該基板に積層された $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜とフッ化物膜と $\text{SiO}_2$ 膜からなる多層膜を有し、該多層膜の前記 $\text{SiO}_2$ 膜が、前記基板側から最も遠い最終層を構成し、その光学的膜厚が前記設計中心波長 $\lambda_0$ の約1/10であることを特徴とする反射防止膜。

【請求項2】 基板に積層された5層構成の反射防止膜であって、前記基板側から数えて第1層と第3層が $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜、第2層と第4層が $\text{AlF}_3$ 膜、第5層が $\text{SiO}_2$ 膜からなり、前記第1ないし前記第5層の光学的膜厚 $d_1, d_2, d_3, d_4, d_5$ が以下の範囲であることを特徴とする請求項1記載の反射防止膜。

$$\begin{aligned} 0.40\lambda_0 &\leq d_1 \leq 0.45\lambda_0 \\ 0.36\lambda_0 &\leq d_2 \leq 0.42\lambda_0 \\ 0.19\lambda_0 &\leq d_3 \leq 0.24\lambda_0 \\ 0.09\lambda_0 &\leq d_4 \leq 0.14\lambda_0 \\ 0.09\lambda_0 &\leq d_5 \leq 0.11\lambda_0 \end{aligned}$$

【請求項3】 基板に積層された6層構成の反射防止膜であって、前記基板側から数えて第1層と第3層と第5層が $\text{AlF}_3$ 膜、第2層と第4層が $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜、第6層が $\text{SiO}_2$ 膜からなり、前記第1ないし前記第6層の光学的膜厚 $d_1, d_2, d_3, d_4, d_5, d_6$ が以下の範囲であることを特徴とする請求項1記載の反射防止膜。

$$\begin{aligned} 0.36\lambda_0 &\leq d_1 \leq 0.41\lambda_0 \\ 0.37\lambda_0 &\leq d_2 \leq 0.42\lambda_0 \\ 0.32\lambda_0 &\leq d_3 \leq 0.37\lambda_0 \\ 0.18\lambda_0 &\leq d_4 \leq 0.23\lambda_0 \\ 0.09\lambda_0 &\leq d_5 \leq 0.14\lambda_0 \\ 0.09\lambda_0 &\leq d_6 \leq 0.11\lambda_0 \end{aligned}$$

【請求項4】 基板に積層された7層構成の反射防止膜であって、前記基板側から数えて第1層と第3層と第5層が $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜、第2層と第4層と第6層が $\text{AlF}_3$ 膜、第7層が $\text{SiO}_2$ 膜からなり、前記第1ないし前記第7層の光学的膜厚 $d_1, d_2, d_3, d_4, d_5, d_6, d_7$ が以下の範囲であることを特徴とする請求項1記載の反射防止膜。

$$\begin{aligned} 0.41\lambda_0 &\leq d_1 \leq 0.46\lambda_0 \\ 0.31\lambda_0 &\leq d_2 \leq 0.39\lambda_0 \\ 0.44\lambda_0 &\leq d_3 \leq 0.50\lambda_0 \\ 0.09\lambda_0 &\leq d_4 \leq 0.20\lambda_0 \\ 0.23\lambda_0 &\leq d_5 \leq 0.28\lambda_0 \\ 0.10\lambda_0 &\leq d_6 \leq 0.15\lambda_0 \\ 0.09\lambda_0 &\leq d_7 \leq 0.11\lambda_0 \end{aligned}$$

【請求項5】 請求項1ないし4いずれか1項記載の反射防止膜を製造する成膜工程を有し、前記反射防止膜の各層を真空蒸着法によって成膜することを特徴とする反射防止膜の製造方法。

【請求項6】 請求項1ないし4いずれか1項記載の反射防止膜を製造する成膜工程を有し、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ターゲットを用いてガス種を酸素ガスとフッ素ガスとを交互に切り替えるスパッタリング法によって前記反射防止膜の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜とフッ化物膜を成膜し、 $\text{SiO}_2$ ターゲットまたは $\text{Si}$ ターゲットと酸素ガスを用いたスパッタリング法によって前記反射防止膜の $\text{SiO}_2$ 膜を成膜することを特徴とする反射防止膜の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、各種光学素子等の表面にコーティングされる反射防止膜に関し、特に波長300nm以下の紫外光に有効な反射防止膜に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 従来の紫外光用の反射防止膜として、多層膜を構成する高屈折率膜、低屈折率膜や中屈折率膜にフッ化物膜を用いた5層ないし7層構成の反射防止膜が知られている（特開昭61-77001号公報、特開平7-244205号公報、特開平7-244217号公報参照）。これらは、反射防止帯域を広くする等の目的で中屈折率膜を加えたり、各層の光学的膜厚を最適化する等の改良を行なったものである。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら上記従来のフッ化物膜を用いた反射防止膜では、フッ化物からなる高屈折率膜（ $\text{NdF}_3, \text{LaF}_3$ 等）の耐環境性（高温度、高湿度環境下の特性安定性能）が酸化物膜（ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜等）に比べて劣るために、反射防止特性の経時変化が大きいという問題点があった。

【0004】 特に、ステッパーの屈折型投影光学系のように多数枚のレンズを用いる光学系の場合には、経時変化によって1面の反射防止特性が微小変化しても、投影系全体では大きな特性シフトになってしまう。

【0005】 このような光学系に使用するために、より一層耐環境性にすぐれた経時変化の少ない反射防止膜の開発が望まれている。

【0006】 本発明は上記従来の技術の有する未解決の課題に鑑みてなされたものであり、紫外光の波長領域において広帯域幅のすぐれた反射防止特性を有し、しかも耐環境性能が良好で経時変化の少ない反射防止膜およびその製造方法を提供することを目的とするものである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 上記の目的を達成するために本発明の反射防止膜は、設計中心波長 $\lambda_0$ が300nm以下の反射防止膜であって、石英または螢石を材料とする基板と、該基板に積層された $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜とフッ化物膜と $\text{SiO}_2$ 膜からなる多層膜を有し、該多層膜の前記 $\text{SiO}_2$ 膜が、前記基板側から最も遠い最終層を構成し、その光学的膜厚が前記設計中心波長 $\lambda_0$ の約1/10であることを特徴とする反射防止膜の製造方法。

10であることを特徴とする。

【0008】具体的な膜構成としては以下の通りである。

【0009】5層構成の反射防止膜では、基板側から数えて第1層と第3層が $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜、第2層と第4層が $\text{AlF}_3$ 膜、第5層が $\text{SiO}_2$ 膜からなり、前記第1ないし前記第5層の光学的膜厚 $d_1$ 、 $d_2$ 、 $d_3$ 、 $d_4$ 、 $d_5$ が以下の範囲であるとよい。

【0010】

$$\begin{aligned} 0.40\lambda_0 &\leq d_1 \leq 0.45\lambda_0 \\ 0.36\lambda_0 &\leq d_2 \leq 0.42\lambda_0 \\ 0.19\lambda_0 &\leq d_3 \leq 0.24\lambda_0 \\ 0.09\lambda_0 &\leq d_4 \leq 0.14\lambda_0 \\ 0.09\lambda_0 &\leq d_5 \leq 0.11\lambda_0 \end{aligned}$$

また、6層構成の場合は、基板側から数えて第1層と第3層と第5層が $\text{AlF}_3$ 膜、第2層と第4層が $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜、第6層が $\text{SiO}_2$ 膜からなり、前記第1ないし前記第6層の光学的膜厚 $d_1$ 、 $d_2$ 、 $d_3$ 、 $d_4$ 、 $d_5$ 、 $d_6$ が以下の範囲であるとよい。

【0011】

$$\begin{aligned} 0.36\lambda_0 &\leq d_1 \leq 0.41\lambda_0 \\ 0.37\lambda_0 &\leq d_2 \leq 0.42\lambda_0 \\ 0.32\lambda_0 &\leq d_3 \leq 0.37\lambda_0 \\ 0.18\lambda_0 &\leq d_4 \leq 0.23\lambda_0 \\ 0.09\lambda_0 &\leq d_5 \leq 0.14\lambda_0 \\ 0.09\lambda_0 &\leq d_6 \leq 0.11\lambda_0 \end{aligned}$$

さらに、7層構成では、基板側から数えて第1層と第3層と第5層が $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜、第2層と第4層と第6層が $\text{AlF}_3$ 膜、第7層が $\text{SiO}_2$ 膜からなり、前記第1ないし前記第7層の光学的膜厚 $d_1$ 、 $d_2$ 、 $d_3$ 、 $d_4$ 、 $d_5$ 、 $d_6$ 、 $d_7$ が以下の範囲であるとよい。

【0012】

$$\begin{aligned} 0.41\lambda_0 &\leq d_1 \leq 0.46\lambda_0 \\ 0.31\lambda_0 &\leq d_2 \leq 0.39\lambda_0 \\ 0.44\lambda_0 &\leq d_3 \leq 0.50\lambda_0 \\ 0.09\lambda_0 &\leq d_4 \leq 0.20\lambda_0 \\ 0.23\lambda_0 &\leq d_5 \leq 0.28\lambda_0 \\ 0.10\lambda_0 &\leq d_6 \leq 0.15\lambda_0 \\ 0.09\lambda_0 &\leq d_7 \leq 0.11\lambda_0 \end{aligned}$$

成膜方法は、真空蒸着法またはスパッタリング法を採用するとよい。

【0013】

【作用】フッ化物膜を用いた反射防止膜は耐環境性が低く経時変化が大きいという欠点を持つため、フッ化物膜より耐環境性の良好な $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜を高屈折率膜として用いることで反射防止膜の耐環境性を向上させる。これによって反射防止膜の光学特性が大きく安定化するものの、最終層が吸湿性の大きい $\text{AlF}_3$ 膜等であれば湿度の高い環境下で経時変化が大きくなる。

【0014】そこで、最終層の表面に湿気を防ぐ層とし

て $\text{SiO}_2$ 膜を薄くオーバーコートすることで、高湿度の環境にも耐える安定性の高い反射防止膜を実現する。 $\text{SiO}_2$ 膜の光学的膜厚が設計中心波長 $\lambda_0$ の約1/10であれば、反射防止膜としての光学特性をさほど劣化させることなく充分な防湿効果を期待できる。

【0015】各層の成膜方法は、真空蒸着法でもスパッタリング法でもよいが、スパッタリング法の方がより緻密な膜を成膜できるため、耐環境性の向上にはより一層好適である。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態を図面に基づいて説明する。

【0017】図1は第1の実施の形態による反射防止膜 $E_1$ の膜構成を示すもので、これは、合成石英や螢石等で作られた基板1と、その上に積層された5層構成の多層膜10を有し、該多層膜10は、光学的膜厚 $d_1$ を有する $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜である第1層11と、光学的膜厚 $d_2$ を有する $\text{AlF}_3$ 膜(フッ化物膜)である第2層12と、光学的膜厚 $d_3$ を有する $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜である第3層

13と、光学的膜厚 $d_4$ を有する $\text{AlF}_3$ 膜である第4層14と、光学的膜厚 $d_5$ を有する $\text{SiO}_2$ 膜である第5層15からなり、第1ないし第5層11～15の光学的膜厚 $d_1$ ～ $d_5$ は後述するように最適化されている。

【0018】各層11～15の成膜方法は、真空蒸着法、スパッタリング法のいずれでもよいが、スパッタリング法を採用した方が、より緻密な膜が得られるため、耐環境性が良好である。

【0019】 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜は紫外波長域で利用可能な数多くの高屈折率膜材料の中で最も緻密な膜が製造可能である。従って、反射防止膜の耐環境性能を向上させるためには高屈折率膜として $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜を用いると有効であることが見出されている。

【0020】しかし、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜と $\text{AlF}_3$ 膜の交互層からなる反射防止膜においては、最終層の $\text{AlF}_3$ 膜に吸湿性があるため、湿度の高い環境で使用されると経時的变化が大きくなる。

【0021】そこで、反射防止膜の最終層に湿気を防ぐ層として $\text{SiO}_2$ 膜を薄くオーバーコートすることで湿気に弱い点を補い、反射防止膜の耐環境性を大幅に改善する。これによって、反射防止膜の耐環境性を向上させるためには高屈折率膜として $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜を用いると有効であることが見出されている。

【0022】実験的に、反射防止膜としての光学特性をさほど劣化させず防湿効果のある $\text{SiO}_2$ 膜の光学的膜厚としては、設計中心波長 $\lambda_0$ の約1/10が適切であることが判明している。

【0023】5層構成の反射防止膜の各層の光学的膜厚 $d_1$ ～ $d_5$ は以下のように選定される。

【0024】

$$0.40\lambda_0 \leq d_1 \leq 0.45\lambda_0$$

$$\begin{aligned}
 & 0.36\lambda_0 \leq d_1 \leq 0.42\lambda_0 \\
 & 0.19\lambda_0 \leq d_2 \leq 0.24\lambda_0 \\
 & 0.09\lambda_0 \leq d_3 \leq 0.14\lambda_0 \\
 & 0.09\lambda_0 \leq d_4 \leq 0.11\lambda_0
 \end{aligned}$$

図2は第2の実施の形態による反射防止膜E<sub>2</sub>の膜構成を示すもので、これは、合成石英や螢石等で作られた基板2と、その上に積層された6層構成の多層膜20を有し、該多層膜20は、光学的膜厚d<sub>1</sub>を有するAlF<sub>3</sub>膜である第1層21と、光学的膜厚d<sub>2</sub>を有するAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜である第2層22と、光学的膜厚d<sub>3</sub>を有するAlF<sub>3</sub>膜である第3層23と、光学的膜厚d<sub>4</sub>を有するAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜である第4層24と、光学的膜厚d<sub>5</sub>を有するAlF<sub>3</sub>膜である第5層25と、光学的膜厚d<sub>6</sub>を有するSiO<sub>2</sub>膜である第6層26からなり、第1ないし第6層21～26の光学的膜厚d<sub>1</sub>～d<sub>6</sub>は以下のように最適化されている。

【0025】なお、各層21～26の成膜方法は、真空蒸着法、スパッタリング法のいずれでもよいが、スパッタリング法を採用した方が、より緻密な膜が得られるため、耐環境性が良好である。

#### 【0026】

$$\begin{aligned}
 & 0.36\lambda_0 \leq d_1 \leq 0.41\lambda_0 \\
 & 0.37\lambda_0 \leq d_2 \leq 0.42\lambda_0 \\
 & 0.32\lambda_0 \leq d_3 \leq 0.37\lambda_0 \\
 & 0.18\lambda_0 \leq d_4 \leq 0.23\lambda_0 \\
 & 0.09\lambda_0 \leq d_5 \leq 0.14\lambda_0 \\
 & 0.09\lambda_0 \leq d_6 \leq 0.11\lambda_0
 \end{aligned}$$

図3は第3の実施の形態による反射防止膜E<sub>3</sub>の膜構成を示すもので、これは、合成石英や螢石等で作られた基板3と、その上に積層された7層構成の多層膜30を有し、該多層膜30は、光学的膜厚d<sub>1</sub>を有するAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜である第1層31と、光学的膜厚d<sub>2</sub>を有するAlF<sub>3</sub>膜である第2層32と、光学的膜厚d<sub>3</sub>を有するAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜である第3層33と、光学的膜厚d<sub>4</sub>を有するAlF<sub>3</sub>膜である第4層34と、光学的膜厚d<sub>5</sub>を有するAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜である第5層35と、光学的膜厚d<sub>6</sub>を有するAlF<sub>3</sub>膜である第6層36と、光学的膜厚d<sub>7</sub>を有するSiO<sub>2</sub>膜である第7層37からなり、第1ないし第7層31～37の光学的膜厚d<sub>1</sub>～d<sub>7</sub>は以下のように最適化されている。

【0027】なお、各層31～37の成膜方法は、真空蒸着法、スパッタリング法のいずれでもよいが、スパッタリング法を採用した方が、より緻密な膜が得られるため、耐環境性が良好である。

#### 【0028】

$$\begin{aligned}
 & 0.41\lambda_0 \leq d_1 \leq 0.46\lambda_0 \\
 & 0.31\lambda_0 \leq d_2 \leq 0.39\lambda_0 \\
 & 0.44\lambda_0 \leq d_3 \leq 0.50\lambda_0 \\
 & 0.09\lambda_0 \leq d_4 \leq 0.20\lambda_0 \\
 & 0.23\lambda_0 \leq d_5 \leq 0.28\lambda_0
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & 0.10\lambda_0 \leq d_6 \leq 0.15\lambda_0 \\
 & 0.09\lambda_0 \leq d_7 \leq 0.11\lambda_0
 \end{aligned}$$

#### 【0029】

【実施例】（実施例1）高屈折率膜Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と低屈折率膜AlF<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>を用い、設計中心波長λ<sub>0</sub> = 193 nmの紫外光に対する5層構成の反射防止膜を、表1に示す材料と光学的膜厚で合成石英の基板上に製作した。製作した反射防止膜の反射特性を測定した結果を図4に示す。反射率0.5%以下の波長帯域幅が約35 nmと広いことが確認された。

#### 【0030】

#### 【表1】

	材料	光学的膜厚
入射媒質	空気	
第5層	SiO <sub>2</sub>	0.1λ <sub>0</sub>
第4層	AlF <sub>3</sub>	0.11081λ <sub>0</sub>
第3層	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.2107λ <sub>0</sub>
第2層	AlF <sub>3</sub>	0.40108λ <sub>0</sub>
第1層	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.42387λ <sub>0</sub>
出射媒質	合成石英	

30 (実施例2) 設計中心波長λ<sub>0</sub> = 193 nmの紫外光に対する6層構成の反射防止膜を、表2に示す材料と光学的膜厚で螢石の基板上に製作した。製作した反射防止膜の反射特性を測定した結果を図5に示す。波長200 nm以下の真空紫外波長域でも、反射率0.5%以下の波長帯域幅が40 nmと広い膜構成が可能であることが確認された。

#### 【0031】

#### 【表2】

	材料	光学的膜厚
入射媒質	空気	
第6層	$\text{SiO}_2$	$0.1\lambda_0$
第5層	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$0.11042\lambda_0$
第4層	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$0.20915\lambda_0$
第3層	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$0.36094\lambda_0$
第2層	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$0.39585\lambda_0$
第1層	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$0.39248\lambda_0$
出射媒質	螢石	

(実施例3) 設計中心波長  $\lambda_0 = 193\text{ nm}$  の紫外光に対する7層構成の反射防止膜を、表3に示す材料と光学的膜厚で螢石の基板上に製作し、その反射特性を測定した結果を図6に示す。波長  $200\text{ nm}$  以下の真空紫外波長域でも、反射率  $0.5\%$  以下の波長帯域幅が  $47\text{ nm}$  と広い膜構成が可能であることが確認された。

【0032】

【表3】

	材料	光学的膜厚
入射媒質	空気	
第7層	$\text{SiO}_2$	$0.1\lambda_0$
第6層	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$0.12606\lambda_0$
第5層	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$0.26475\lambda_0$
第4層	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$0.10374\lambda_0$
第3層	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$0.4832\lambda_0$
第2層	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$0.37617\lambda_0$
第1層	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$0.43416\lambda_0$
出射媒質	螢石	

(実施例4) 高屈折率膜  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と低屈折率膜  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  を用いて、設計中心波長  $\lambda_0 = 248\text{ nm}$

の紫外光に対する5層構成の反射防止膜を、表4に示す材料と光学的膜厚で合成石英の基板上に製作し、その反射特性を測定した結果を図7に示す。反射率  $0.5\%$  以下の波長帯域幅が約  $50\text{ nm}$  と広いことが確認された。

【0033】

【表4】

	材料	光学的膜厚
入射媒質	空気	
第5層	$\text{SiO}_2$	$0.1\lambda_0$
第4層	$\text{AlF}_3$	$0.11415\lambda_0$
第3層	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$0.21112\lambda_0$
第2層	$\text{AlF}_3$	$0.37878\lambda_0$
第1層	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$0.42553\lambda_0$
出射媒質	合成石英	

(実施例5) 設計中心波長  $\lambda_0 = 248\text{ nm}$  の紫外光に対する6層構成の反射防止膜を、表5に示す材料と光学的膜厚で合成石英の基板上に製作し、その反射特性を測定した結果を図8に示す。波長  $200\text{ nm}$  から  $300\text{ nm}$  の紫外波長域でも、反射率  $0.5\%$  以下の波長帯域幅が  $60\text{ nm}$  と広い膜構成が可能であることが確認された。

【0034】

【表5】

	材料	光学的膜厚
入射媒質	空気	
第6層	SiO <sub>2</sub>	0. 1 λ <sub>0</sub>
第5層	AlF <sub>3</sub>	0. 11239 λ <sub>0</sub>
第4層	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0. 2073 λ <sub>0</sub>
第3層	AlF <sub>3</sub>	0. 34943 λ <sub>0</sub>
第2層	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0. 39664 λ <sub>0</sub>
第1層	AlF <sub>3</sub>	0. 38077 λ <sub>0</sub>
出射媒質	合成石英	

(実施例6) 設計中心波長  $\lambda_0 = 248\text{ nm}$  の紫外光に対する7層構成の反射防止膜を、表6に示す材料と光学的膜厚で合成石英の基板上に製作し、その反射特性を測定した結果を図9に示す。波長 200 nm から 300 nm の紫外波長域でも、反射率 0.5% 以下の波長帯域幅が 60 nm と広い膜構成が可能であることが確認された。

#### 【0035】

【表6】

	材料	光学的膜厚
入射媒質	空気	
第7層	SiO <sub>2</sub>	0. 1 λ <sub>0</sub>
第6層	AlF <sub>3</sub>	0. 12642 λ <sub>0</sub>
第5層	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0. 2487 λ <sub>0</sub>
第4層	AlF <sub>3</sub>	0. 18663 λ <sub>0</sub>
第3層	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0. 45659 λ <sub>0</sub>
第2層	AlF <sub>3</sub>	0. 32946 λ <sub>0</sub>
第1層	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0. 44378 λ <sub>0</sub>
出射媒質	合成石英	

なお、実施例1～6の反射防止膜は、それぞれ、真空蒸

(6) 10

着法およびスパッタリング法で製作した。

【0036】 真空蒸着法による成膜条件は以下の通りである。

【0037】 真空度を  $10^{-4}\text{ Pa}$  以下まで排気後、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜、SiO<sub>2</sub> 膜は酸素ガスを約 20 SCCM 導入し電子銃で蒸着し、AlF<sub>3</sub> 膜は高真空状態で抵抗加熱で蒸着した。基板温度は 200 °C 以上加熱した。

【0038】 スパッタリング法による成膜条件は以下の通りである。

10 【0039】 99.999% の Al ターゲットを用い、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜を成膜時は酸素ガスを主成分とするプロセスガスを用い、AlF<sub>3</sub> 膜を成膜時は Xe ガスおよび NF<sub>3</sub> 混合ガスを用いた。

【0040】 AlF<sub>3</sub> 膜成膜時は Ar, He 等の他の不活性ガスおよび不活性ガス希釈の F<sub>2</sub> ガスや CF<sub>4</sub> 等のフッ素系ガスでも可能である。

【0041】 例えば、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ターゲットでガスのみを切り替えて Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜と AlF<sub>3</sub> 膜を成膜し、SiO<sub>2</sub> 膜は SiO<sub>2</sub> ターゲットを用いて成膜してもよい。

20 【0042】 (比較例8) 表1～6の反射防止膜を A 群とし、最終層に SiO<sub>2</sub> 膜がない膜構成の反射防止膜を B 群として、両者の耐環境性を比較するため、60 °C－相対湿度 90% の環境下に長時間放置し、外観、密着性の比較を行なった。

【0043】 60 °C－相対湿度 90% の環境下に 1000 時間放置した結果は、A 群、B 群とも有意差はなかったが、2000 時間放置では B 群の反射防止膜は、外観に疊りが発生しているものが見られた。

#### 【0044】

30 【発明の効果】 本発明は上述のように構成されているので、以下に記載するような効果を奏する。

【0045】 紫外光の波長領域において広帯域幅のすぐれた反射防止特性を有し、しかも耐環境性が良好で経時変化の少ない反射防止膜を実現できる。このような反射防止膜をステッパーの光学系等のレンズに用いることで、前記ステッパー等の光学特性や耐久性を大幅に向上できる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 第1の実施の形態による反射防止膜の膜構成を示す図である。

【図2】 第2の実施の形態による反射防止膜の膜構成を示す図である。

【図3】 第3の実施の形態による反射防止膜の膜構成を示す図である。

【図4】 実施例1の分光反射率を測定した結果を示すグラフである。

【図5】 実施例2の分光反射率を測定した結果を示すグラフである。

【図6】 実施例3の分光反射率を測定した結果を示すグラフである。

11

【図7】実施例4の分光反射率を測定した結果を示すグラフである。

【図8】実施例5の分光反射率を測定した結果を示すグラフである。

【図9】実施例6の分光反射率を測定した結果を示すグラフである。

【符号の説明】

\* 1, 2, 3 基板

11, 13, 22, 24, 31, 33, 35 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜

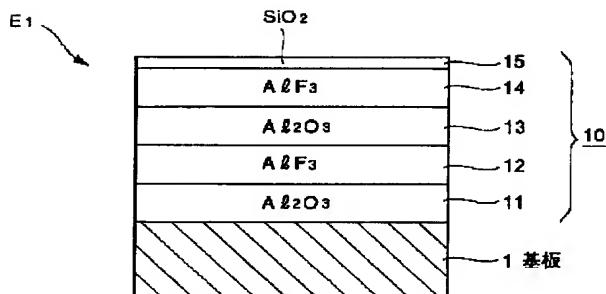
12, 14, 32, 34, 36 AlF<sub>3</sub> 膜

15, 26, 37 SiO<sub>2</sub> 膜

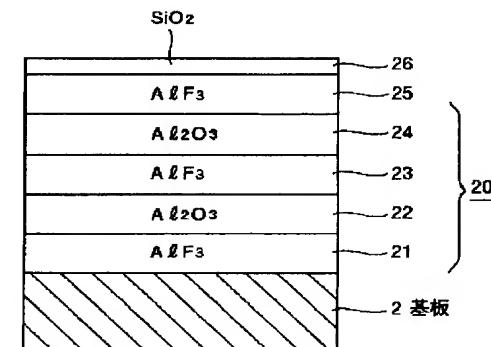
21, 23, 25 AlF<sub>3</sub> 膜

\*

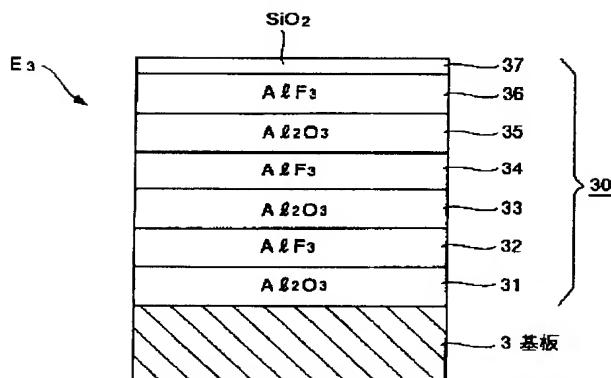
【図1】



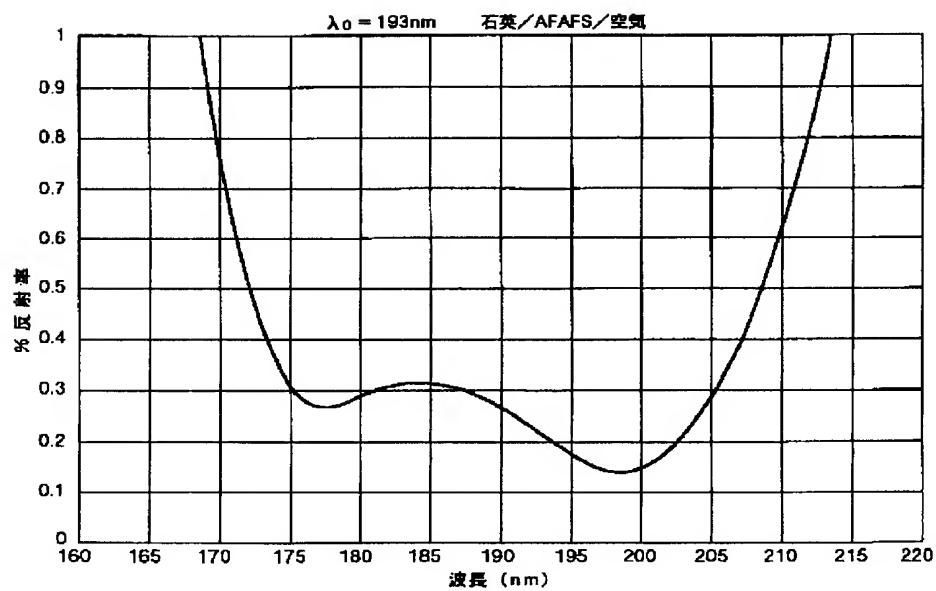
【図2】



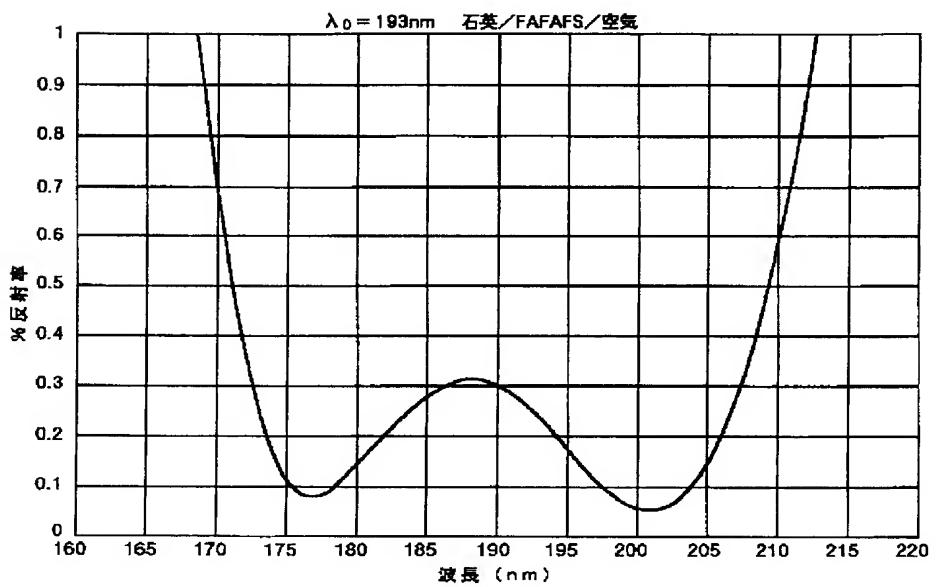
【図3】



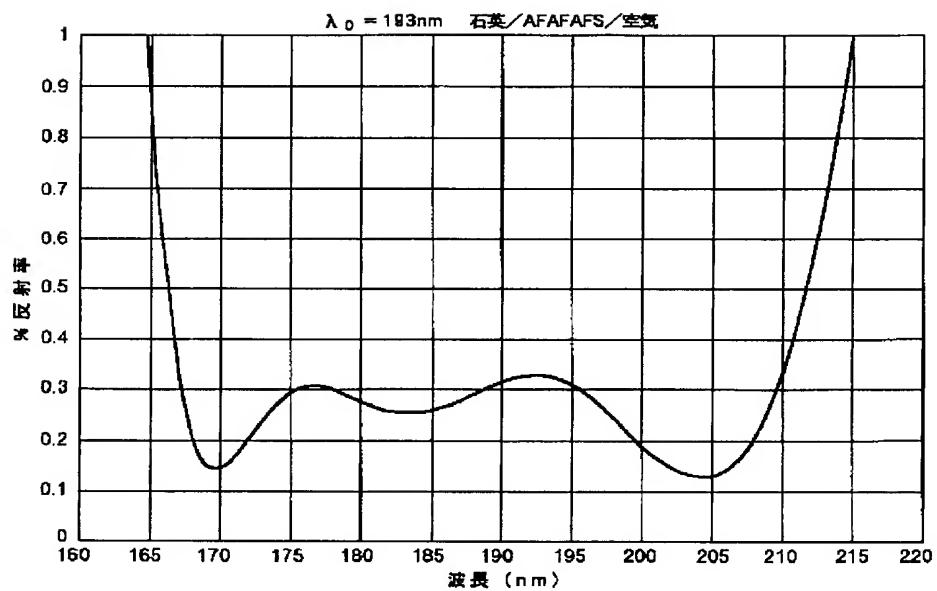
【図 4】



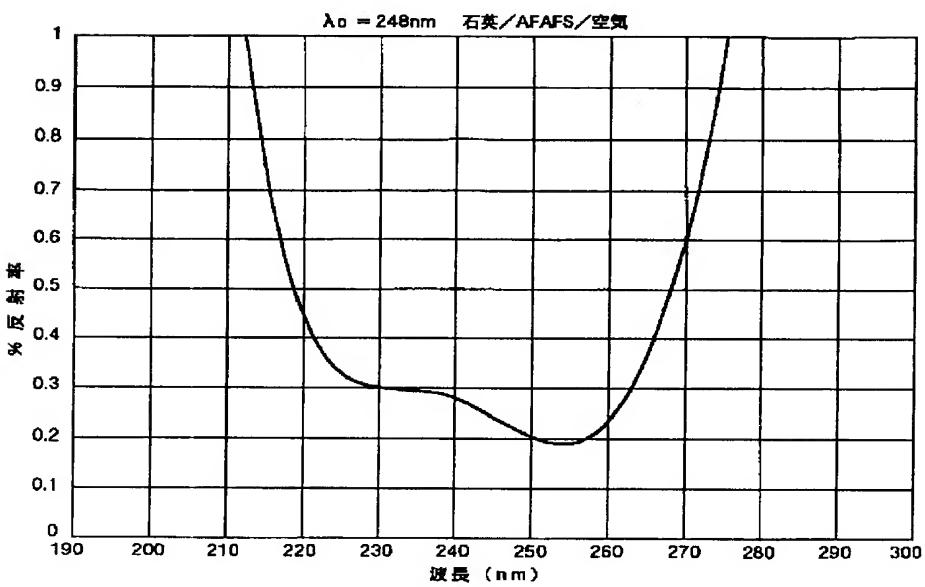
【図 5】



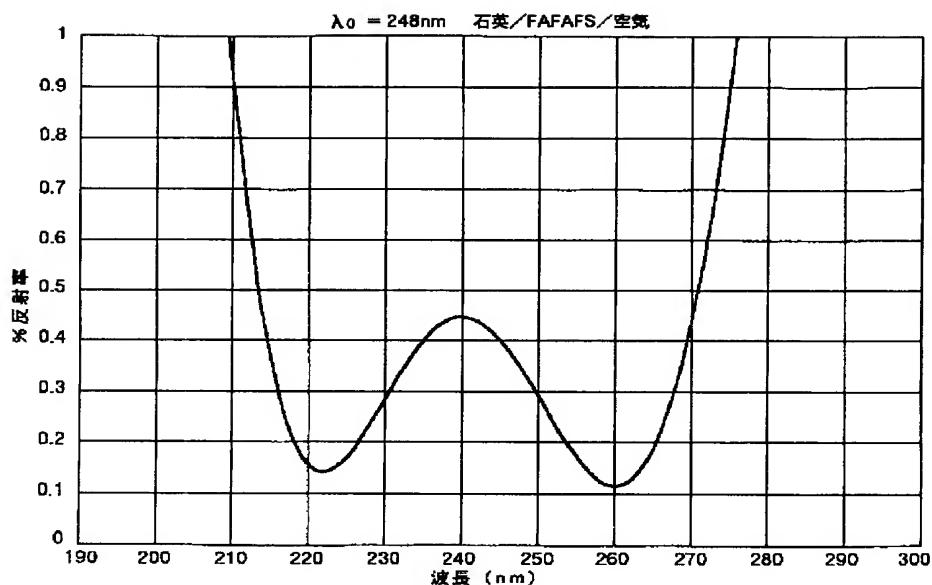
【図6】



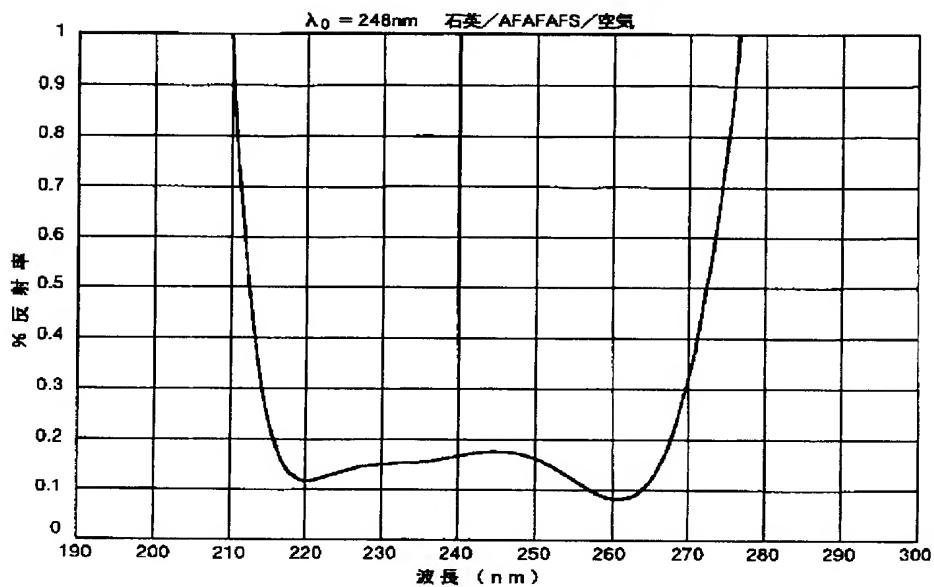
【図7】



【図8】



【図9】



フロントページの続き

(72)発明者 桜榔 竜二  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72)発明者 金沢 秀宏  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内